



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

25 JUIN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Important Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 V / 190500

REMISE DES PIÈCES DATE 10/07/2002 LIEU 75 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 10 JUL. 2002 Vos références pour ce dossier (facultatif) BPF020245		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 09	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE TRAITEMENT D'ENNOBLISSEMENT D'UNE NAPPE FIBREUSE AU MOYEN D'UNE COMPOSITION ADHESIVE A BASE DE POLYMERES(S), CONTENANT UNE COMBINAISON PARTICULIERE DE SACCHARIDES			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ROQUETTE FRERES	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		3 . 5 . 7 . 2 . 0 . 0 . 0 . 5 . 4	
Code APE-NAF		
Adresse	Rue		
	Code postal et ville	62136	LESTREM
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 10/07/2002 LIEU 75 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI 0208707		DB 540 W / 180600	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)			BFF020245		
6 MANDATAIRE					
Nom					
Prénom					
Cabinet ou Société			Cabinet PLASSERAUD		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	84, rue d'Amsterdam			
	Code postal et ville	75009	PARIS		
N° de téléphone (facultatif)					
N° de télécopie (facultatif)					
Adresse électronique (facultatif)					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», Indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Didier BOULINGUIEZ (CPI-921035)			VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI MME BLANCANEUX		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PROCEDE DE TRAITEMENT D'ENNOBLISSEMENT D'UNE NAPPE
FIBREUSE AU MOYEN D'UNE COMPOSITION ADHESIVE A BASE DE
POLYMER(S), CONTENANT UNE COMBINAISON PARTICULIERE DE
SACCHARIDES

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de
traitement d'ennoblissement d'une nappe fibreuse mettant
en œuvre une composition adhésive à base de polymère(s),
présentée et appliquée éventuellement diluée, sous forme
aqueuse ou en milieu solvant, contenant une combinaison
10 particulière de différents saccharides, ladite
combinaison comprenant des monosaccharide(s), des
disaccharide(s), des oligosaccharides et/ou des
polysaccharide(s), de préférence hydrogénés.

Elle vise également une composition adhésive à base
15 de polymères, contenant une combinaison particulière de
saccharides, utile à un tel traitement d'ennoblissement
de la nappe fibreuse.

Elle vise encore l'utilisation de ladite composition
adhésive pour un traitement destiné à l'ennoblissement
20 d'une nappe fibreuse, notamment de type papier, carton
plat, ou matériau « non-tissé », destiné plus
particulièrement à l'amélioration des caractéristiques
physiques, mécaniques et/ou optiques dudit papier, carton
plat, ou matériau « non-tissé », ou encore à l'assemblage
25 de différents éléments correspondants, tels que papiers,
cartons plats, et/ou matériaux « non-tissés ».

Elle vise également la nappe fibreuse obtenue après
ledit traitement d'ennoblissement et présentant des
propriétés physiques, mécaniques et/ou optiques,
30 améliorées.

Elle vise enfin l'amélioration des caractéristiques
de matériaux tels que papiers, cartons plats et/ou
matériaux « non-tissés », assemblés tels que, par
exemple, papiers « multi-jet » ou contrecollés.

Par procédé de traitement d'ennoblissement au sens de l'invention, on entend tout procédé permettant l'application d'une couche uniforme et parfaitement régulière de matière, prélevée de manière homogène dans une composition adhésive, sur une nappe fibreuse.

Ladite nappe fibreuse peut être issue de tout procédé permettant sa formation en milieu aqueux. Elle est alors couramment désignée sous les termes de papier, de carton plat, notamment quand la nappe est majoritairement composée de fibres cellulosiques, ou sous les termes de voile non-tissé, ou encore de matelas, dans le cas inverse.

Ladite nappe fibreuse peut aussi être obtenue par tout procédé permettant l'enchevêtrement des fibres sans le concours de l'eau. Il s'agit alors de « nappes non tissées » au sens le plus répandu, notamment réalisées grâce à des moyens mécaniques ou électromécaniques, par exemple.

Les traitements d'ennoblissement qui leur sont éventuellement appliqués font appel à des compositions, aqueuses ou non, sans qu'il y ait un lien clairement établi entre le mode de formation de la nappe et la nature, aqueuse ou non, dudit traitement d'ennoblissement.

Par « composition adhésive de polymère(s) » au sens de l'invention, on entend tout polymère, ou tout ensemble de polymères, susceptible d'être soluble dans l'eau ou soluble dans un solvant autre que l'eau, ou tout polymère en dispersion ou en émulsion, ainsi que des prépolymérisats polymérisables, et leurs différents mélanges possibles, dès lors qu'ils répondent aux impératifs, notamment de compatibilité, reconnus ou exprimés par l'homme de l'art.

Par « polymères solubles » dans l'eau, on entend généralement les différentes matières adhésives solubles dans le solvant particulier que constitue l'eau. Ces polymères sont couramment utilisés dans l'industrie. Ils sont, notamment, très répandus dans l'industrie papetière, dans le cadre des traitements d'ennoblissement tels que le surfaçage, le surfaçage pigmenté, ou le couchage.

Il s'agit, pour la plupart, de systèmes macromoléculaires organiques, d'origine naturelle, tels que, par exemple, la caséine, la gélatine, les alginates, diverses protéines végétales, certains dérivés de la cellulose, l'amidon et ses dérivés, certaines gommes, comme par exemple, la gomme de guar, ou encore d'origine synthétique comme les alcools de polyvinyle.

Tous ces adhésifs ou produits assimilés ont pour point commun de pouvoir être appliqués facilement, dans un éventail large de températures, mais le départ du solvant par évaporation, diffusion ou infiltration est, le plus souvent, long, coûteux et difficile à régler, dans ce cas particulier de l'eau solvant.

Les solutions aqueuses de ces adhésifs souffrent en outre de comportements rhéologiques quelquefois mal dominés, difficiles à concilier avec les impératifs de stockage, de mise en œuvre et d'utilisation. Elles présentent, en effet, bien souvent une tendance plus ou moins prononcée à épaissir dans le temps et/ou au repos, ou une propension plus ou moins marquée à des variations sensibles de viscosité du fait de leur sensibilité au cisaillement ou par thixotropie.

Les polymères solubles en milieu solvant présentent, quant à eux, le plus souvent, les inconvénients, redoutables et le plus souvent dissuasifs ou rédhibitoires, de l'inflammabilité et de la toxicité.

Les polymères se présentant sous forme de dispersion, de suspension, ou d'émulsion, sont très souvent reconnus sous le terme générique de « latex », synthétiques, et couvrent des dispersions colloïdales dans l'eau de polymères, ou copolymères, associés à divers constituants mineurs tels que des savons, des électrolytes et des traces de catalyseurs.

On trouve, parmi les plus connus au milieu de nombreuses familles et variantes, et notamment utilisés pour l'ennoblissement de produits papetiers, par exemple les latex de styrène-butadiène, largement répandus, les émulsions acryliques, déclinées elles aussi de façons très diverses sur des bases de polymères ou de copolymères, acryliques ou méthacryliques, les copolymères butadiène acrylonitrile, les acétates de polyvinyle.

Par « prépolymérisats » au sens de l'invention, on entend l'ensemble des adhésifs pour lesquels on peut considérer qu'ils sont constitués par des systèmes capables de subir une polymérisation et/ou une réticulation, opération qui autorise l'appel à des polymères présentant de faibles masses moléculaires.

Cette classe qui comprend, par exemple, les résines formolées, de type résorcine-formol, urée-formol, phénol-formol, certains caoutchoucs, naturels ou synthétiques, les résines époxy, mais aussi diverses préparations contenant des acides carboxylés polymérisables, tels que les acides sorbique, crotonique et/ou fumarique, par exemple, présente un intérêt évident de mise en œuvre aisée à de basses viscosités.

Il va de soi que, en tenant compte des nécessités d'approvisionnement, de prix, de stockage, de mise en œuvre, d'utilisation, des impératifs liés aux performances souhaitées, en regard des avantages et

inconvenients des diverses classes exposées, l'homme de l'art sera amené à choisir, à sa meilleure convenance, l'une ou l'autre de ces familles ou, éventuellement, une association de composants appartenant à plusieurs d'entre elles.

Ainsi, il n'est pas rare de trouver dans des compositions adhésives, par exemple des mélanges de résine(s) formolée(s) et d'amidon(s), ou encore par exemple des associations de latex, de styrène-butadiène et d'amidon.

En toute généralité, les matières amylacées, amidons modifiés ou non, constituent une source importante de substances adhésives, pour la plupart solubles dans l'eau après qu'elles aient subi une étape de chauffage ou « cuisson », d'approvisionnement aisé, et relativement peu coûteuses.

En particulier, les adhésifs à base de matières amylacées sont très couramment utilisés, sous diverses formes, dans les compositions adhésives, et constituent la totalité, l'essentiel ou une partie de l'élément polymère adhésif desdites compositions adhésives utiles au traitement destiné à l'ennoblissement du papier, tout particulièrement, lors d'opérations connues de l'homme de l'art sous les appellations usuelles de surfaçage, de surfaçage pigmenté ou de couchage.

Dans ce domaine qui concerne plus spécifiquement les applications papetières, on peut se reporter, par exemple, au contenu de l'ouvrage « Industrial Uses of Starches and its Derivatives » édité par J.A. RADLEY Applied Science Publishers Ltd », pages 207 à 224 chapitre « The Paper Industry » - édition de 1976.

Comme il apparaît notamment dans ce document, l'amidon constitue le principal agent de surfaçage ou de surfaçage pigmenté, à la condition qu'il présente, en

solution aqueuse, une viscosité réduite. Il est aussi, dans une gamme plus large de viscosités et de masses moléculaires, un agent participant largement à l'élaboration de formules de couchage.

5 L'édition de 1967 de « Starch : Chemistry and Technology - Volume II - Industrial Aspects » (R.L. Whistler - Academic Press) en éclaire la pratique, notamment dans les pages 130 à 143.

10 Les compositions selon l'invention, fidèles à ces options fondamentales rapportées dans les documents cités, feront ainsi largement appel à des amidons oxydés, des dextrines, des amidons issus d'une hydrolyse acide, et /ou éthérifiés ou estérifiés, et/ou des amidons ayant subi une conversion thermochimique ou enzymatique,
15 continues ou discontinues.

En particulier, les conversions thermochimiques et enzymatiques, pratiquées auprès des machines qui les utilisent, occupent aujourd'hui une place de choix dans l'industrie papetière, notamment de par les possibilités
20 qu'elles offrent dans les niveaux de transformation, ainsi que par leur souplesse de conduite liée à des modifications aisées et rapides des paramètres sur des matériels adaptés et fiables.

Le brevet français FR 2.149.640, par exemple, déposé
25 au nom de la Demanderesse, fournit, dans le domaine de la transformation enzymatique de l'amidon, des moyens élaborés de pratique à des matières sèches élevées, notamment par l'apport d'amidon granulaire, éventuellement humidifié, de façon continue, directement
30 dans l'enceinte réactionnelle.

Il doit par ailleurs être entendu que, dans lesdites compositions adhésives à base de polymères, notamment à base de matières amylacées, peuvent intervenir de nombreux agents d'amélioration tels que ceux qui

permettront d'augmenter, par exemple, les caractéristiques de résistance à l'eau du dépôt adhésif, de faciliter la réticulation des polymères présents, ou tels que des plastifiants, des agents tensio-actifs ou de mouillage des surfaces, ou encore des agents barrière à l'oxygène ou aux matières grasses.

Les dites compositions adhésives peuvent encore comprendre, par exemple, des agents anti-mousse, des azurants optiques, ou des agents d'amélioration du glissement, des lubrifiants, colorants ou autres.

Le brevet français 2.149.640, cité ci-dessus, en évoque un certain nombre, dont les rôles peuvent être bien différents, tels :

- des agents plastifiants comme par exemple le nitrate de sodium, l'urée, le dicyandiamide, la glycérine, le sorbitol,

- des agents stabilisants comme par exemple des adjuvants gras du type stéarate,

- des agents augmentant la viscosité des empois d'amidon tels que par exemple le borax, le métaborate de sodium, l'aluminate de sodium, le sulfate d'alumine,

- des agents retardateurs de gonflement tels que par exemple le sulfate de sodium et le citrate de sodium,

- des agents fluidifiants des poudres amylacées tels que, par exemple, la silice colloïdale.

L'utilisation du sorbitol, ainsi mentionnée dans ce brevet français FR 2.149.640, est également évoquée dans les documents ci-après:

- la demande de brevet internationale WO 99/39838, qui revendique, dans une sauce de couchage au latex contenant par ailleurs de la silice, l'utilisation du sorbitol pour la fabrication d'un papier aux propriétés anti-dérapantes et de bonne imprimabilité,

- le brevet US 5,449,551, qui revendique une composition associant sorbitol, glycérol et huile, pour imprégner des fibres et obtenir un papier présentant un excellent lissé et une bonne résistance aux variations d'humidité ambiante,

La demande internationale de brevet WO 02/12388 revendique quant à elle des moyens permettant de réduire la viscosité de compositions aqueuses de polysaccharides, essentiellement constituées de gommes de carbohydrates telles que l'agar, la gomme de guar, les gommes xanthanes, la gomme arabique, la pectine, certains éthers de cellulose, notamment dans le cadre de la participation de gommes oxydées, grâce à l'incorporation d'agents choisis parmi les polyéthylène glycols, mais cela uniquement à des fins de réduction de viscosité.

Outre le fait que le champ de l'invention décrite dans cette demande de brevet couvre préférentiellement les gommes oxydées, notamment cationiques, aucun autre objectif que celui de la viscosité n'est évoqué. C'est ainsi qu'apparaissent, dans un cadre manifestement subsidiaire, les notions d'activité enzymatique, dans les exemples 5 à 7, conséquemment, d'efficacité à l'oxydation, dans les exemples 8 à 11, d'agent de renforcement du papier dans l'exemple 15 ou de dissolution des gommes oxydées dans les exemples suivants.

Le brevet US 4,155,884 propose un mode de réalisation approprié, continu, d'une composition consistant essentiellement en une solution d'amidon. Toutefois, si la dite préparation peut être avantageusement mise en présence d'un alcool, préférentiellement le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, le x-hexanol, les éthylène, propylène et hexylène glycols, la glycérine, on ne peut pas considérer qu'il

s'agit là d'une composition adhésive telle que visée par la présente invention dans la mesure où, dans le même temps de la mise en œuvre d'un alcool polyhydrique, un acide, ou anhydride, polybasique est ajouté à des fins de fabrication d'un polyester.

De même, la demande de brevet internationale WO 02/08517 revendique une composition de couchage comprenant un pigment et un amidon ayant fait l'objet d'une modification permettant sa réticulation, laquelle composition est préférentiellement obtenue en soumettant une dispersion aqueuse de l'amidon à d'importantes forces de cisaillement, de préférence dans une machine d'extrusion, en présence d'eau et d'un alcool comme l'éthanol.

Il est en outre précisé que l'opération d'extrusion peut être réalisée avec l'aide, en addition à l'eau ou au mélange eau/alcool, d'un plastifiant comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, les polyglycols, la glycérine, le saccharose, le maltose, des maltodextrines, des sucres-alcools comme le sorbitol, l'urée, le lactate de sodium.

Cette énumération est assez proche de celle donnée dans le brevet français FR 2 149 640, et ne constitue en fait qu'une variante de l'appréciation de la fonction de plastification, en l'exploitant, de manière facultative, l'eau pouvant se suffire à elle-même, au sein d'une machine appliquant à la composition des forces de cisaillement particulièrement importantes.

Le brevet japonais JP 6136168, encore, concerne un procédé de fabrication de mousses amylacées qui consiste, outre le fait de l'existence d'une phase d'expansion, notamment en présence d'un solvant volatil, à soumettre une substance amylacée à une opération de liquéfaction par l'action de la température en présence d'un

catalyseur acide, soit un acide minéral, organique ou un acide de Lewis, et d'un polyol choisi parmi les polyalcools aliphatiques, les polyéthers ou polyesters de polyols.

5 La demande de brevet internationale WO 92/03063 envisage la préparation d'une suspension de granules d'amidon, insolubles dans l'eau froide, la phase aqueuse contenant un alcool polyhydrique choisi dans le groupe
10 formé par le 1,2- et 1,3-propanediol, les isomères du butanol et la glycérine. Le chauffage de ladite préparation, et le séchage subséquent, sont utilisés à des fins d'obtention de structures cristallines souhaitées pour des amidons solubles dans l'eau froide.

Outre les polymères et additifs, essentiels ou
15 secondaires, des compositions adhésives selon l'invention évoqués ci-dessus, les préparations pour surfacages pigmentés ainsi que les préparations nécessaires à un couchage léger peuvent contenir, conjointement à l'usage plus ou moins facultatif de dispersants habituels tels
20 que les sels de sodium de l'acide phosphorique et de la silice, des protéinates, des agents de surface comme par exemple les dérivés alkyl ou alkylaryl sulfoniques, diverses charges connues par l'Homme de l'Art pour leur utilisation plus ou moins courante, telles que carbonate
25 de calcium, kaolin, talc, blanc satin, oxyde de titane, silices, naturelles, calcinées ou synthétiques, diverses bentonites, ou d'autres moins répandues comme le sulfate, le sulfite ou le silicate de calcium, le sulfate de baryum, l'hydrate d'alumine, les zéolites, l'oxyde ou le
30 sulfure de zinc, ou même des charges organiques comme le polystyrène ou la polyméthylène urée.

D'après un constat bien établi, seuls donc les divers polymères synthétiques déjà évoqués sont
susceptibles d'être associés, sous réserve de

compatibilité, à l'amidon pour l'amélioration des caractéristiques mécaniques et/ou physiques et/ou optiques du papier, que ce soit à l'état sec ou humide, ceci comparativement à l'utilisation de l'amidon seul, en
5 tant que polymère.

En d'autres termes, il n'existe pas, à la connaissance de la Société Demanderesse, de moyens simples de mise en œuvre, consistant notamment en des ajouts à des compositions adhésives en toutes
10 proportions, qui soient peu onéreux, respectueux de l'environnement, et qui permettent, en toutes circonstances et, de plus, sans risque de manifestation néfaste ou d'incompatibilité, d'améliorer les caractéristiques physiques, mécaniques et/ou optiques des
15 papiers et autres nappes fibreuses.

Or, il existe un besoin tout à fait réel, pour les papiers susceptibles de subir un traitement d'ennoblissement, de surfaçage, de surfaçage pigmenté ou éventuellement de couchage, de préférence réputé léger,
20 d'accéder, par des moyens simples et exempts de tout préjudice, à des possibilités d'amélioration sensibles des propriétés mécaniques et/ou physiques qui, de fait, permettraient de:

- fabriquer un papier aux qualités supérieures,
- 25 - procéder, à propriétés plus ou moins identiques, à une réduction de grammage,
- pallier les faiblesses provoquées parfois par une fourniture défectueuse ou, plus simplement, issue, par exemple, de recyclages trop nombreux ou trop importants,
- 30 - réduire le coût de ladite fourniture, et/ou
- réduire les coûts des post-traitements.

Il est du mérite de la Demanderesse d'avoir trouvé, après de nombreux travaux, que de tels moyens pouvaient résider dans un traitement d'ennoblissement, notamment de

surfaçage, de surfaçage pigmenté, ou de couchage réputé léger, prévoyant la mise en œuvre, complémentaire ou essentielle, dans les compositions adhésives utilisées à ces fins, selon les besoins et impératifs de fabrication du papier, de combinaisons particulières de saccharides, comprenant des monosaccharides, des disaccharides, des oligosaccharides et/ou des polysaccharides.

Par « combinaisons de saccharides » on entend, au sens de la présente invention, en particulier des hydrolysats d'amidon et autres polysaccharides, éventuellement hydrogénés partiellement ou totalement présentant un profil glucidique défini, qui les caractérisent et les distinguent les uns des autres avec toute la précision nécessaire, caractères et distinctions étant susceptibles d'être rapportés à des effets plus ou moins spécifiques sur les propriétés du papier.

Entres autres possibilités, ces combinaisons de saccharides peuvent être créées « de toutes pièces » par le mélange approprié de deux ou plusieurs compositions saccharidiques, ledit mélange présentant le profil glucidique défini.

L'invention a en particulier pour but de fournir aux préparateurs de solutions/dispersions destinées à l'ennoblissement du papier, ou aux industriels papetiers eux-mêmes, directement intéressés par la préparation, par la mise en œuvre et/ou par l'utilisation de ces solutions/dispersions, ainsi que par les propriétés conférées aux papiers ou cartons plats, des combinaisons de saccharides, notamment des hydrolysats d'amidon, éventuellement hydrogénés, partiellement ou totalement, qui puissent présenter un ensemble de propriétés d'intérêt dans de telles applications.

La société Demanderesse a eu en particulier le mérite de déterminer que les combinaisons de saccharides,

éventuellement hydrogénés, partiellement ou totalement, répondant aux propriétés recherchées, ne devaient être ni trop riches en polysaccharides de haut poids moléculaire, ni trop riches en saccharides de bas poids moléculaire, en particulier, en mono- ou disaccharides.

En effet, les produits riches en polysaccharides, outre le fait qu'ils peuvent renforcer la viscosité de façon exagérée, ou même conduire à des problèmes de synérèse, constituent un apport dont l'effet sur la composition adhésive s'apparente à celui d'un amidon.

A l'inverse, une combinaison riche en saccharides de bas poids moléculaire remplit essentiellement un rôle similaire à celui du sorbitol, c'est-à-dire celui principalement d'agent plastifiant.

Par conséquent, les combinaisons de saccharides, éventuellement hydrogénés, partiellement ou totalement, utilisées conformément à l'invention, sont caractérisées par une teneur relativement forte en oligosaccharides simultanément à une teneur relativement faible en saccharides de bas poids moléculaires et en polysaccharides.

Plus particulièrement, les susdites combinaisons de polysaccharides ont une teneur élevée en oligosaccharides de DP (degré de polymérisation) 3 à DP 9, et une quantité relativement faible en mono- et disaccharides, ainsi qu'en polysaccharides de DP au moins égal à 10.

Cette teneur en polysaccharides de DP supérieurs à 10 est, en particulier, suffisamment peu élevée pour qu'on puisse distinguer sans aucune ambiguïté les combinaisons saccharidiques selon l'invention de toute composition amylacée couramment utilisée dans le domaine papetier, en particulier dans les opérations d'ennoblissement, et obtenue par tout moyen conventionnel

tel que l'hydrolyse acide ou les transformations enzymatique ou thermochimique.

Lesdites compositions amylacées connues de l'homme de l'art et couramment utilisées sont en effet
5 notoirement différentes dans leur nature, puisqu'elles présentent des masses moléculaires moyennes le plus souvent supérieures à 100 000 daltons. L'hydrogénation de
telles compositions faiblement hydrolysées n'a d'ailleurs pas une grande signification.

10 Plus précisément encore, les combinaisons de saccharides utilisées conformément à l'invention sont caractérisées par une teneur en polysaccharides de DP au moins égal à 10 au plus égale à 70% en poids, rapportée à la matière sèche desdites combinaisons.

15 Cette teneur en polysaccharides est plus avantageusement comprise entre 25 et 70%, de préférence, comprise entre 25 et 65 % (sec / sec).

Il a d'autre part été plus particulièrement constaté que les combinaisons de saccharides présentant ces
20 teneurs en polysaccharides de DP au moins égal à 10, mais respectant, en outre, des proportions relatives à la fraction de DP 10 à DP 20 au plus égales à 30 %, de préférence comprises entre 15 et 30%, étaient susceptibles d'améliorer de façon tout à fait sensible
25 les caractéristiques et propriétés, physiques, mécaniques ou optiques du papier, souhaitées et évoquées précédemment, ce fait étant assorti de données rhéologiques avantageuses, notamment quant à la stabilité, tant des combinaisons utilisées conformément
30 à l'invention que des compositions dans lesquelles elles interviennent.

Il est aussi du mérite de la Demanderesse d'avoir observé que de telles compositions de saccharides, respectant les conditions définies ci-dessus, apportaient

d'autant plus de satisfaction en termes de propriétés physiques et mécaniques du papier évoquées plus haut, que leur teneur en oligosaccharides de DP 3 à DP 9 était supérieure ou égale à 30%, rapportée à la combinaison de saccharides totale sèche.

Il a ainsi été constaté qu'il était tout particulièrement intéressant, pour tirer le meilleur profit de la présence, dans le papier ou le carton plat, de ces saccharides de DP 3 à DP 9, que le papier ou le carton plat contiennent, après le traitement d'encollage de surface visant leur ennoblissement possible à partir des compositions selon l'invention, pigmentée ou non, une quantité d'oligosaccharides de DP 3 à DP 9 comprise entre 0,001 et 3 g/m², de préférence entre 0,01 et 2 g/m², et plus préférentiellement encore entre 0,1 et 1 g/m², ou une proportion desdits saccharides de DP 3 à DP 9, rapportée au poids du papier, comprise entre 0,0001 et 10%.

Selon une réalisation particulièrement avantageuse de l'invention, les combinaisons de saccharides utilisées présentent une teneur en oligosaccharides de DP 3 à DP 9 comprise entre 30 et 70 %, de préférence entre 35 et 60 %, rapportée à la combinaison de saccharides totale sèche.

La Société Demanderesse a ainsi eu le mérite de trouver que, pour cette application particulière visant les traitements d'ennoblissement du papier, il existe un intérêt essentiel d'utiliser des combinaisons de saccharides à teneur élevée, voire très élevée, en DP 3 à DP 9. Toutefois, elle a trouvé qu'une importance toute particulière devait être attachée à la fraction correspondant aux oligosaccharides de DP 5 à DP 7, déterminant qu'il est tout à fait avantageux que celle-ci représente au moins 10% de la totalité de la combinaison

de saccharides sèche. De préférence encore, cette teneur en oligosaccharides de DP 5 à DP 7 est comprise entre 10 et 35%.

A titre d'exemple, des combinaisons de saccharides, ou des hydrolysats d'amidon, particulièrement satisfaisants dans la pratique de l'invention, peuvent être obtenus par une liquéfaction acide ou enzymatique d'un amidon, conduisant à un D.E. (Dextrose Equivalent) de 30 environ, suivie d'une exclusion, par tamisage moléculaire, d'une fraction significative des produits de DP élevés et/ou d'une autre fraction significative des produits de DP inférieur à 3.

Pour la pratique des hydrolyses et tamisages moléculaires considérés, les amidons, modifiés ou non, de toute provenance, tels que les amidons de pomme de terre, de pomme de terre riche en amylopectine, de manioc, de maïs, de waxy-maïs, de blé, de riz, de pois, peuvent être utilisés.

Pour obtenir les produits, totalement ou partiellement, hydrogénés correspondants, on soumet ledit produit d'hydrolyse tamisé, en totalité ou pour partie, à une hydrogénation classique, notamment par la méthode au nickel de Raney.

Il est important de considérer que les combinaisons de saccharides particulièrement satisfaisantes au sens de l'invention, de par leur faible teneur en saccharides de bas poids moléculaire, ne seront pas sujets à des aspects préjudiciables en termes de propriétés physiques et mécaniques du papier, tout en apportant aux compositions adhésives des propriétés de stabilité et, aux papiers traités, des propriétés plastifiantes.

Une teneur élevée en saccharides de bas poids moléculaire a été trouvée néfaste sur ce plan, tout en étant par contre bénéfique à la stabilité des

compositions et à l'effet plastifiant. L'aptitude, en termes de propriétés plastifiantes, présentée par de telles combinaisons riches en saccharides de faible poids moléculaire est connue mais ne peut pas constituer, en tant que telle et à elle seule, l'objet de l'invention, tout en étant susceptible d'y participer.

Conformément à l'ensemble de ces constatations, les combinaisons de saccharides utilisables conformément à l'invention présentent une teneur en monosaccharides et disaccharides, c'est-à-dire en produits de degré de polymérisation égal à 1 et 2, inférieure ou égale à 30%.

Préférentiellement, cette teneur globale en monosaccharides et en disaccharides est au plus égale à 28 %, de préférence, comprise entre 0,5 et 28%.

Ces pourcentages sont rapportés à la combinaison de saccharides, totale, sèche.

Ainsi, de façon générale, les combinaisons de saccharides conformes à l'invention, qui répondent au mieux aux objectifs fixés, présentent un spectre glucidique défini par des teneurs :

- en monosaccharides et disaccharides inférieures ou égales à 30%, de préférence inférieures à 28%, plus préférentiellement encore comprises entre 0,5 et 28%,
- en oligosaccharides de DP 3 à DP 9 supérieures ou égales à 30 %, de préférence comprises entre 30 et 70 %, de préférence encore comprises entre 35 et 60 %,
- en polysaccharides de DP au moins égal à 10 inférieures à 70 %, de préférence comprises entre 25 et 70 %, et plus préférentiellement encore comprises entre 25 et 65 %

lesdites teneurs étant exprimées en poids pour poids par rapport à la matière sèche desdites combinaisons.

Les combinaisons de saccharides, éventuellement hydrogénés, utilisés conformément à l'invention peuvent

être présentées sous la forme de sirops suffisamment concentrés pour éviter tout développement bactérien, manifester une viscosité adaptée et stable pour répondre confortablement à toute contrainte d'alimentation, de
5 stockage ou de circulation.

Sous cette forme, et après dilution éventuelle au moment de la mise en œuvre, elles seront introduites sans difficulté dans les compositions de polymères solubles ou dispersibles dans l'eau, par tout moyen à la convenance
10 de l'utilisateur dès lors que les conditions d'homogénéité de la composition finie sont respectées.

Dans le cas particulier d'une conversion enzymatique, lesdites combinaisons pourront aussi, éventuellement, être ajoutées dans des étapes
15 intermédiaires facilitant ou simplifiant les diverses manipulations, dans l'appoint d'enzyme, éventuellement dilué, ou être introduites à quelque stade que ce soit de la transformation enzymatique, qu'elle soit continue ou discontinue.

Les combinaisons de saccharides utilisables conformément à l'invention peuvent aussi être présentées sous forme de poudres, celles-ci présentant des caractéristiques d'écoulement, telles qu'elles puissent
20 être introduites indifféremment dans la composition de polymères solubles, ou être dispersibles, dans l'un de ces polymères seulement, qu'il soit sous forme de solution, de dispersion, ou même de poudre.

Dans le cas particulier de la conversion enzymatique d'amidons, l'utilisateur n'éprouvera aucune difficulté à
30 introduire de telles poudres à quelque stade que ce soit d'une transformation continue ou discontinue.

Dans les conditions évoquées, et sans qu'elles puissent revêtir un quelconque caractère limitatif, les
combinaisons de saccharides utilisées conformément à

l'invention, sont susceptibles d'être introduites en toutes proportions dans les compositions adhésives selon l'invention.

En effet, une proposition extrême peut consister en un traitement d'ennoblissement du papier constitué quasi exclusivement de la combinaison de saccharides selon l'invention. Cette possibilité peut être exploitée, par exemple, dans le cadre de conditions d'application pour lesquelles l'importance de la viscosité est tout à fait mineure et/ou le facteur visuel est lui-même secondaire, comme dans le cas d'un traitement d'appoint de fibres recyclées.

A l'inverse, les combinaisons de saccharides selon l'invention sont susceptibles d'intervenir dans tout traitement d'ennoblissement, notamment, les traitements relativement peu élaborés, tels que surfaçage à l'amidon, surfaçage à l'amidon enrichi avec une quelconque résine, dispersion ou solution, susceptibles de conférer une ou plusieurs propriétés particulières telles que résistance à l'eau, aux graisses, ou capacité « barrière » à l'oxygène. La quantité de combinaison, rapportée à la composition sera alors plus réduite.

Les combinaisons de saccharides utilisées selon l'invention sont susceptibles de participer aussi à des traitements plus nobles où, à l'évidence, leur contribution apparaîtra sensiblement plus réduite, comme, par exemple dans le cadre d'un surfaçage pigmenté ou même d'un couchage, selon les circonstances.

Toutefois, quelles que soient les conditions de traitement choisies ou imposées, et prenant en compte le fait qu'il n'existe pas vraiment d'autres limites que l'éventuel inconvénient d'une introduction supplémentaire et le coût, à confronter au(x) gain(s) obtenu(s), des bénéfices nombreux peuvent être tirés de l'introduction

des combinaisons de saccharides dans des compositions adhésives pour le traitement du papier, les dits bénéfices pouvant eux-mêmes revêtir de multiples formes comme :

- 5 - présenter effectivement un papier aux qualités supérieures,
- procéder, à propriétés plus ou moins identiques, à une réduction de grammage,
- pallier les faiblesses provoquées, parfois, par
- 10 une fourniture défectueuse ou, plus simplement, issue, par exemple, de recyclages trop nombreux ou trop importants,
- réduire le coût de ladite fourniture, et/ou
- réduire les coûts des post-traitements.

15 Pour atteindre des objectifs aussi divers, tant dans leur nature que dans leur degré d'importance, la quantité de combinaison de saccharides, éventuellement partiellement ou totalement hydrogénés, qui est introduite dans la composition adhésive, peut être

20 extrêmement variable, et être en fait comprise entre 0,01 et 100 % (sec / sec).

 Toutefois, on considère qu'une combinaison de saccharides contenant 30 à 70 % d'oligosaccharides de DP compris entre 3 et 9 est très avantageusement utilisée

25 dans des proportions variant entre 0,1 et 20 %, ces différents pourcentages étant exprimés en sec / sec de la composition adhésive.

 En d'autres termes, la composition adhésive elle-même présente, de façon tout à fait avantageuse, un taux

30 d'oligosaccharides de DP 3 à DP 9 compris entre 0,03 % et 14 % (sec / sec).

 En dehors de l'éventualité d'un traitement effectué à l'aide essentiellement de la seule combinaison de saccharides, éventualité dans laquelle, à l'évidence,

ladite quantité sera proche de 100 %, le taux d'introduction est, en général, plus particulièrement compris entre 0,1 et 20 %, et de préférence compris entre 0,2 et 5 %, ces pourcentages étant comptés en matière sèche et rapportés à la composition totale sèche.

La présente invention va être décrite de façon plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent, qui ne sont aucunement limitatifs.

10 EXEMPLE 1

On pratique la conversion enzymatique d'un amidon de blé natif, en continu en procédant à la préparation d'un lait à 39 % de matière sèche, auquel on ajoute une enzyme, BAN 240, commercialisée par la société NOVO, à raison de 0,05 % par rapport à l'amidon commercial.

L'installation de conversion enzymatique en continu, est réglée de façon telle que la température à laquelle est soumis le produit à convertir soit maintenue à 85°C pendant 10 minutes, et que l'on puisse ensuite désactiver parfaitement l'enzyme par un maintien de la colle à 130°C, pendant 1 minute et 30 secondes.

La colle est ensuite ramenée à 20 % de matière sèche.

Des prélèvements de ladite colle sont additionnés, comparativement à des témoins, de 8 %, comptés par rapport à la matière amylacée :

- de sorbitol, sous forme de sirop à 70% de matières sèches,

- ou d'une combinaison de saccharides, appelée C.1, conforme à l'invention, consistant en un hydrolysât d'amidon hydrogéné, se présentant à 70% de matières sèches et répondant à l'analyse suivante rapportée à la matière sèche:

DP 1 et 2	24,6
DP 3 à DP 9	53,5
DP5 à DP 7	23,4
DP \geq 10	21,2
DP 10 à DP 20	16,7

On observe l'évolution de la viscosité, sur un viscosimètre Brookfield à 100 rpm, de ces préparations au refroidissement, comparativement à une première colle (témoin 1) prélevée avant ajout de sorbitol ou d'hydrolysate hydrogéné, ainsi qu'à une seconde colle (témoin 2) confectionnée séparément

TABLEAU I :

Viscosité Brookfield en mPa.s :

10

Température (°C)	Témoin 1	8% de sorbitol	8% de combinaison C 1	Témoin 2
70°C	95	88	82	126
60°C	120	100	98	137
50°C	138	128	116	160
40°C	180	148	126	198
30°C	228	185	140	240
20°C	292	220	172	305
pH	8,2	7,1	7	7,1

On constate que, loin de nuire à la stabilité de la colle, les combinaisons saccharidiques sélectionnées selon l'invention renforcent la stabilité de la colle au refroidissement.

15

Notamment, l'hydrolysate d'amidon hydrogéné riche en oligosaccharides (combinaison C 1) a un effet, de ce point de vue, particulièrement intéressant.

EXEMPLE 2

Dans le cadre d'une nouvelle conversion enzymatique, les conditions opératoires essentielles ne diffèrent de celles de l'exemple 1 que par le fait qu'un mélange préalable d'enzyme et d'hydrolysat d'amidon hydrogéné est élaboré.

La reprise des conditions opératoires de l'exemple 1 conduit ainsi à confectionner un mélange entre enzyme BAN 240 et hydrolysat d'amidon hydrogéné, susceptible d'être mis en œuvre directement pour la conversion, et contenant 0,62% de l'enzyme.

On conserve chacune des préparations concernées dans des conditions standardisées, soit à 25°C, et pendant des périodes considérées comme significatives, que l'on fixe arbitrairement à quatre jours ou à deux mois, respectivement. Au bout de ces périodes, on procède au contrôle de l'activité de l'enzyme. On relève ainsi, sachant que l'activité enzymatique de BAN 240 pure est de 204 KNU/g:

20

TABLEAU II :

	BAN 240/sorbitol		BAN 240/C 1	
Stockage	4 jours	2 mois	4 jours	2 mois
Activité Enzymatique (KNU/g)	1,29	1,28	1,21	1,27
pH	6,3	6	6,3	6

En tenant compte de l'activité enzymatique initiale et de la dilution, on peut prétendre que, globalement, la présence d'hydrolysat d'amidon hydrogéné ne nuit en rien à l'activité enzymatique et cela même après une longue période de stockage.

25

Des mélanges d'enzyme avec le sorbitol ou la combinaison C 1, peuvent être confectionnés, sans aucun dommage, et pour plus de facilité, longtemps avant leur utilisation.

5

EXEMPLE 3 :

On pratique une nouvelle conversion enzymatique d'un amidon de blé natif, en continu, dans les conditions décrites dans l'exemple 1, à la différence que l'on
10 utilise, cette fois, l'enzyme ENZYSIZE L 125, commercialisée par la société GENENCOR, dans des quantités telles que l'on obtienne, après conversion et conditions particulières de dilution, une colle qui, à 17 % de matières sèches et à 60°C, présente une
15 viscosité, mesurée sur viscosimètre Brookfield, telle que souhaitée, soit proche de 250 mPa.s.

Cette colle ainsi convertie est destinée à être appliquée, par une opération de surfaçage sur presse encolleuse (« size-press »), sur un papier pour cannelure
20 de carton ondulé, dont le grammage est voisin de 120 g/m², dans des conditions de distribution asservie telle que la dépose, en amidon, est voisine de 3 g/m² pour chacune des deux faces.

L'objectif est d'agir favorablement, sur les
25 propriétés du dit papier cannelure (résistance à l'éclatement), ou celles du carton ondulé confectionné avec elle (CMT 30).

Toutefois, avant de procéder à ladite opération de surfaçage, on ajoute à la colle un agent de collage
30 synthétique en quantités telles qu'il intervienne à raison de 0,5 % (matière commerciale / sec) par rapport au papier, et éventuellement, de façon comparative :

- 2 % de sorbitol ou,

- 2 % de combinaison C 1, ces pourcentages étant calculés par rapport au papier.

Après que l'opération de surfaçage ait été réalisée sur une presse encolleuse pilote de marque DIXON, dans les conditions requises, c'est-à-dire correspondant à des colles présentées à 50°C ou 70°C, on procède à des mesures d'Indice d'Eclatement et de CMT 30, en atmosphère conditionnée (23°C, 50 % d'humidité relative, ou HR), comparativement au support non traité :

Les résultats sont présentés dans le Tableau III ci-après :

Tableau III : mesures après surfaçage avec des colles présentées à 50°C et 70°C :

		Force d'éclatement (N)	CMT 30
papier		175	11
Papier traité [colles à 50°C]	colle	287	18
	2% sorbitol	295	18,5
	2% C 1	297	19
Papier traité [colles à 70°C]	colle	290	17,5
	2% sorbitol	302	19
	2% C 1	300	19,5
	colle	293	17,7

Les gains obtenus avec l'apport des colles converties sont manifestes, qu'elles reçoivent des saccharides ou non.

On constate une amélioration sensible sur l'indice CMT 30 (Concora Medium Tester), la tendance étant plus marquée avec la combinaison C 1.

Les mêmes tendances peuvent être constatées quand les essais sont réalisés à partir de colles chauffées à 70°C.

De même, et de façon plus accentuée encore, elles apparaissent lorsque le papier a été préchauffé à 70°C.

Par ailleurs, il est noté que la mouillabilité, mesurée par le PDA (Penetration Dynamic Analysis), grandeur relative correspondant au temps nécessaire à la mise en contact de l'eau avec le papier, est sensiblement améliorée. Le temps nécessaire au mouillage est, en effet, réduit de manière significative par l'apport de sorbitol et, surtout, de la combinaison C 1, soit de façon comparative entre traitements par une colle ayant été additionnée de sorbitol ou de combinaison de saccharides, vis-à-vis d'une colle non adjuvantée.

EXEMPLE 4

On met en place une autre conversion enzymatique, en continu, réalisée cette fois sur de la fécule de pomme de terre.

Pour cela, on prépare un lait de fécule de pomme de terre à 30 % de matière commerciale.

On y ajoute 0,125 % d'enzyme LYSASE 2000, commercialisée par la société GENENCOR, cet ajout étant compté par rapport à la matière amylacée commerciale.

Le temps de réaction dans le réacteur continu est réglé à environ 20 minutes, de façon à ce que l'on obtienne une colle à 22,5 % de matières sèches, dont le pH lu est d'environ 6 et la viscosité d'environ 200 mPa.s mesurée au viscosimètre Brookfield à 65°C.

Elle est stockée en l'état.

Après une dilution adaptée, on procède à une opération de surfacage réalisée, grâce à un matériel pilote de marque DIXON, sur un papier destiné à

l'impression ou à l'écriture, d'un grammage voisin de 65 g/m², de façon à ce que la dépose de matière amylacée soit plus ou moins voisine de 3 g/m², correspondant ainsi à environ 5% de matière amylacée comptée par rapport à la masse du matelas fibreux.

Un témoin est constitué par un papier traité avec la colle telle que décrite ci-dessus.

Une seconde opération de surfaçage est réalisée avec la même colle qui a reçu, en outre, environ 7,5 % de la combinaison C 1, comptés par rapport à la matière amylacée. Ainsi, l'apport de la combinaison C 1 sur le papier représente environ 0,375 % de la masse de celui-ci.

Un bilan relativement complet a été dressé quant aux différentes propriétés conférées au papier, cela de façon essentiellement comparative, les tests étant réalisés en atmosphère conditionnée (23°C, 50 % HR).

Les mesures effectuées sont regroupées ci-dessous :

Référence	Témoin - 5 % fécule de pomme de terre convertie / papier	Essai - 5 % de fécule de pomme de terre convertie + 0,7% de combinaison C 1 / papier
Grammage	60	60
Bpaisseur	57	57
Rigidité		
- sens marche	0,16	0,183 (+ 14 %)
- sens travers	0,07	0,08 (+ 14 %)
Lissé BENDTSEN	250	295 (+ 18 %)
SCOTT-BOND	400	565 (+ 41,2 %)
Double pli		
- sens marche (SM)	650	790 (+ 21,5 %)
- sens travers (ST)	1100	1450 (+ 31,8 %)
Indice d'Eclatement	3,5	3,73 (+ 6,5 %)
Longueur de rupture à l'état sec		
- sens marche	7900	8000
- sens travers	5750	6000
SM / ST	0,72	0,75

On constate ainsi que certaines grandeurs ne sont que très peu influencées par l'ajout de la combinaison de saccharides C 1, comme l'épaisseur et la main, ou la longueur de rupture, que ce soit à l'état sec ou humide.

C'est aussi le cas pour les valeurs relatives aux propriétés optiques, qui n'ont pas été reportées, comme la blancheur ou l'opacité, ou encore pour l'aptitude à l'impression, notamment à l'examen des tests IGT.

Certaines caractéristiques physiques ou mécaniques sont très sensiblement améliorées, telles la rigidité, le lissé, la résistance au double pli, et davantage encore la cohésion interne, ce que traduisent les valeurs de SCOTT-BOND.

EXEMPLE 5

On procède ici d'une manière différente de celles exposées dans les exemples 1 à 4, soit par conversion dite thermochimique et non plus enzymatique.

5 Dans le cas présent, la procédure thermochimique correspond essentiellement à l'action de persulfate d'ammonium sur un lait d'amidon de blé préparé à 24 % de matières sèches.

10 La quantité introduite de persulfate d'ammonium du commerce est de 2,5 parties pour 1000 d'amidon de blé sec.

La colle obtenue est stockée à 15,5 % de matières sèches et à 75°C.

15 Un papier témoin, présentant un grammage voisin de 120 g/m² et destiné à la cannelure d'un carton ondulé, reçoit une quantité d'amidon de blé sec d'environ 6 g/m², comptée par rapport au papier, par surfacage en presse encolleuse (size-press).

20 Dans un second temps, on procède à des essais comparatifs en utilisant, en presse encolleuse, une colle telle que définie ci-dessus, mais qui a reçu, en outre, une quantité de combinaison C 1 correspondant à 7 % comptés par rapport à l'amidon de blé sec.

25 Après une période de conditionnement convenable en salle conditionnée à 23°C et 50 % d'humidité relative (HR), on réalise des mesures conduisant aux résultats rapportés ci-après :

Référence	Témoin - colle seule	Essai avec combinaison C 1
Grammage	121	120
SCOTT-BOND	297	295
Rigidité		
- sens marche	3,25	4,55
- sens travers	1,5	1,5

Si l'on constate que la cohésion interne n'est apparemment pas sensible à la présence de la combinaison C 1, le gain en rigidité dans le sens marche est tout à fait spectaculaire, puisque égal à 40 %.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'ennoblissement d'une nappe fibreuse, caractérisé en ce que l'on applique sur ladite nappe une composition adhésive de polymère(s) comprenant une combinaison de saccharides, éventuellement partiellement ou totalement hydrogénés, ladite combinaison de saccharides présentant un spectre glucidique présentant :

10 - une teneur en monosaccharides et disaccharides inférieure ou égale à 30 %,

 - une teneur en oligosaccharides de degrés de polymérisation (DP) compris entre 3 et 9, supérieure ou égale à 30 %,

15 - une teneur en polysaccharides de DP au moins égal à 10, inférieure ou égale à 70 %,

 ces pourcentages étant exprimés en poids sec par rapport au poids sec de l'ensemble de la combinaison de saccharides.

20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la combinaison de saccharides présente une teneur en monosaccharides et disaccharides (DP égal à 1 ou 2) au plus égale à 28%, de préférence comprise entre 0,5 et 28 %.

25 3. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la combinaison de saccharides présente une teneur en oligosaccharides de DP compris entre 3 et 9 comprise entre 30 et 70 %, de préférence entre 35 et 60 %.

30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la combinaison de saccharides présente une teneur en polysaccharides de DP \geq 10, comprise entre 25 et 70 %, de préférence entre 25 et 65 %.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le traitement d'ennoblissement est effectué en milieu aqueux.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les fibres constituant la nappe fibreuse sont majoritairement cellulosiques.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le ou les polymères de la composition adhésive est ou sont soluble(s) ou aisément dispersible(s) dans l'eau.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la combinaison de saccharides est présente dans la composition adhésive en une quantité comprise entre 0,01 et 100 %, de préférence, entre 0,1 et 20 %, et plus préférentiellement encore, entre 0,2 et 10 %, cette quantité étant exprimée en matière sèche par rapport à la composition adhésive totale sèche.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la composition adhésive appliquée présente une matière sèche (MS) comprise entre 0,5 et 75 %, de préférence entre 1 et 50 %, et plus préférentiellement encore entre 2 et 20 %.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le traitement d'ennoblissement consiste en une opération de surfaçage, de surfaçage pigmenté, ou de couchage.

11. Composition adhésive utile au traitement d'ennoblissement d'une nappe fibreuse, caractérisée en ce qu'elle comprend une combinaison de saccharides, éventuellement partiellement ou totalement hydrogénés présentant :

- une teneur en monosaccharides et disaccharides (DP égal à 1 ou 2), inférieure ou égale à 30 %, égal à 1 ou 2), inférieure ou égale à 30 %,

- une teneur en oligosaccharides de DP compris entre 3 et 9 supérieure ou égale à 30 %,

- une teneur en polysaccharides de DP au moins égal à 10 inférieure à 70 %,

5 ces pourcentages étant exprimés en poids sec par rapport au poids sec de l'ensemble de ladite combinaison de saccharides.

12. Composition adhésive selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle présente un taux
10 d'oligosaccharides de DP 3 à DP 9 compris entre 0.03 % et 14 %, ces pourcentages étant exprimés en poids sec par rapport au poids sec de ladite composition.

13. Nappe fibreuse améliorée caractérisée en ce qu'elle présente, sur l'une et/ou l'autre de ses faces,
15 un dépôt d'une composition adhésive selon l'une ou l'autre des revendications 11 et 12, pigmentée ou non, ledit dépôt étant réalisé en une quantité exprimée en matière sèche, comprise entre 0,05 et 15 grammes/m² de papier ou carton plat, de préférence comprise entre 0,2
20 et 10 grammes / m².

14. Nappe fibreuse améliorée selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité d'oligosaccharides de DP 3 à DP 9 comprise entre 0,001 et 20 g/m², de préférence comprise entre 0,01 et 5 g/m², et
25 plus préférentiellement encore comprise entre 0,1 et 1 g/m², ou une proportion de ces mêmes oligosaccharides de DP 3 à DP 9, rapportée au poids du papier, comprise entre 0,0001 et 10 %.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.